

⑤ 公開特許公報(A)

昭62-79298

⑥ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑦ 公開 昭和62年(1987)4月11日

C 11 D 7:60

7144-411

17/06

7144-411

#(C 11 D 7:60

7:38

7:42

7:44

7:54)

審査請求 未請求 発明の数 3 (全10頁)

⑧ 発明の名称 乾燥漂白剤安定酵素組成物

⑨ 特 願 昭61-151353

⑩ 出 願 昭61(1986)5月27日

優先権主張 ⑪ 1985年6月28日 ⑫ 米国(U S) ⑬ 750715

⑭ 発 明 者

ロバート、ウィリアム、ハーデマン

アメリカ合衆国オハイオ州、ラブランド、ダグウッド、ドライブ、179

⑮ 出 願 人

ザ、プロクター、エンド、キャンブル、カンパニー

アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワシントン、プロクター、エンド、キャンブル、ブラザ(番地なし)

⑯ 代 理 人

弁理士 佐藤 一雄 外2名

⑰ 補正の内容(内容に変更なし)

明 細 書

物。

1. 発明の名称

乾燥漂白剤安定酵素組成物

2. 発明の要旨

1. 酵素物質の芯およびpH約7〜約11を有するアルカリ性緩衝液の含有物を含有する保護被覆物からなり、前記保護被覆物は前記芯を囲み、かつ前記のアルカリ性緩衝液の含有物は隣接セルロース繊維漂白剤状物の存在において改変された酵素安定性を有することを特徴とする水溶性粉状酵素組成物。

2. 前記芯が、前記組成物の約3.3〜約9.0重量%である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 前記芯を囲む前記保護被覆物が、前記組成物の少なくとも10重量%であり、そして前記芯が、前記組成物の約5.0〜約8.0重量%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

4. 前記保護被覆物が、前記保護被覆物の5.0〜10.0重量%のアルカリ性緩衝液を含有する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

5. 前記保護被覆物が、前記保護被覆物の5.0〜10.0重量%のアルカリ性緩衝液を含有し、そして前記アルカリ性緩衝液が前記組成物の約5〜約10重量%の範囲で存在する時に、前記被覆物の膜厚が、酸化防止剤、塩化カルシウムおよび他の相溶性緩衝液から選択される特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

6. 前記アルカリ性緩衝液保護被覆物がpH8〜10を有し、前記芯が被覆物が重量比4:1から1:1を有する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

7. 酸化防止剤が、前記保護被覆物に前記組成物の1〜40重量%の範囲で存在する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

8. 前記酸化防止剤が、前記組成物の2〜

3.0重量%の量で存在する特許請求の範囲第7項に記載の組成物。

9. 前記保護被覆物がアルカリ性緩衝塩と酸塩基防止剤との混合物であり、前記混合物がpH9～10を有する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

10. 前記アルカリ性緩衝塩が、重炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、ピロリン酸四カリウム、ポリリン酸三カリウム、重炭酸ナトリウムおよび緩衝ナトリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択され、前記保護被覆物中の前記アルカリ性緩衝塩が前記組成物の5～50重量%の量で存在する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

11. 前記保護被覆物が、重炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムおよびチオ炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される酸塩基防止剤を含有する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

12. 前記保護被覆物が、前記組成物の4.0

例えばグリセロールモノステアレート、アルキルアクリルエトキシレートおよびココナツツモノエタノールアミド、およびそれらの混合物からなる群から選択される特許請求の範囲第13項に記載の組成物。

18. 前記非イオンロウが、TAE22、PEG1500～8000およびパルミチン酸からなる群から選択される特許請求の範囲第17項に記載の組成物。

19. 前記組成物が、アルカリ性界面活性剤アセチートフタレート樹脂キャップにカプセル化される特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

20. 前記組成物が、炭酸樹脂下に非イオンロウの保護層を有する特許請求の範囲第19項に記載の組成物。

21. 前記組成物が、前記組成物の5～50重量%のアルカリ性界面活性剤アセチートフタレート樹脂でカプセル化される特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

～3.000ppm（重量で）の量の塩化カルシウムとしてカルシウムイオンを含有する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

13. 前記組成物が、塩点少なくとも約38℃を有する水溶性非イオンロウの上塗りで包まれる特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

14. 前記組成物が、前記組成物の約5～約57重量%の量の塩点少なくとも50℃の非イオンロウ保護層を包含する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

15. 前記水溶性非イオンロウ保護層が、前記組成物の10～30重量%の量で存在する特許請求の範囲第14項に記載の組成物。

16. 前記水溶性非イオンロウ保護層が、15%～25%の量で存在する特許請求の範囲第14項に記載の組成物。

17. 前記非イオンロウが、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、高級脂肪酸、脂肪醇のモノ-、ジ-およびトリグリセロールエステル、

22. 次の工程

(1) 酵素芯を芯の重量に対して1.0%～10.0%のpH7～11の保護アルカリ性緩衝溶液で15%～70%前液を懸て被覆する工程、

(2) 工程1の前記被覆芯を流動床乾燥機中で乾燥して水溶性粉状酵素組成物を与える工程からなることを特徴とする水溶性粉状酵素組成物（前記組成物は乾燥後湿率で前記酵素芯3.3%～9.0%および前記アルカリ性緩衝塩5%～67%を含有する）の製造。

23. 工程1の溶液が、酸塩基防止剤を含有して前記水溶性粉状酵素組成物に酸塩基防止被覆物0～62%を与える特許請求の範囲第22項に記載の方法。

24. 前記アルカリ性緩衝塩被覆粉状物が、流動床中での仕込の工程を経て非イオンロウ5%～57%で上塗りされる特許請求の範囲第22項または第23項に記載の方法。

25. 工程1の前記溶液が、塩化カルシウムとしてカルシウム170～300ppmを含有する

特許請求の範囲第2項または第23項に記載の方法。

26. 工程1の脱記色が、前記アルカリ性緩衝剤での脱色前に非イオンロウ状物質で被覆される特許請求の範囲第23項または第24項に記載の方法。

27. 酵素粒状物と漂白剤粒状物の重量比1:1から1:1500を有するアルカリ性緩衝剤、漂白剤、酵素粒状物およびペルオキシ酸漂白剤からなることを特徴とするペルオキシ酸漂白剤/酵素粒状物混合物組成物。

28. 前記比率が、1:3から1:30である特許請求の範囲第27項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

本発明は、改良粒状酵素組成物およびその製造に関する。改良粒状酵素組成物は、ペルオキシ酸漂白剤粒状物 (granulate) と混合される時に改善された安定性を有する。

べきである。

米国特許第4,106,997号明細書は、組成物内への微粉砕セルロース繊維の配合による酵素粒状物の改良製法を開示している。任意に、ロウ状物質は、造粒剤に使用でき、または粒状物を被覆するのに使用できる。この特許は、酵素、乾燥塩、造粒結合剤、および粒状物の2〜40重量%としての微粉砕セルロース繊維からなる粒状物組成物を請求している。

酵素含有粒状物と乾燥ペルオキシ酸漂白剤粒状物との好適安定な混合物を調製することは、困難な仕事である。若干の市販の酵素粒状物は、「過水ウ酸塩漂白剤安定」と宣伝されているという事実にも拘らず、該ペルオキシ酸漂白剤粒状物の存在においては好適に固着してはいない。ペルオキシ酸漂白剤粒状物は、乾熱商業的洗剤洗剤および漂白剤市場に比較的新参物であることに留意すべきである。ここで使用する「漂白剤」なる用語は、特にことわらない限り、ペルオキシ酸漂白剤を意味し、そして「ペルオキシ酸漂白剤粉末」および

最近の20年間、酵素、特に微生物起源の酵素の使用は、ますます普通になっている。酵素は、例えばアミラーゼ、アミログルコシダーゼおよびグルコースイソメラーゼによってグルコースおよびフルクトースを生成するのにデンプン工業で使用される。製糖業においては、膨大なトン数のレンネットが使用され、そして洗剤工業においては、プロテアーゼが洗濯物上のタンパク質しみに対するより良い作用を付与するために洗剤粉末中で添加剤として通常使用される。

米国特許第3,519,570号明細書は、酵素含有洗剤組成物および酵素および洗剤の製造法を開示している。

米国特許第3,784,476号明細書は、洗剤用過水性剤、水溶性ビニルエーテルおよびタンパク分解酵素またはデンプン分解酵素を含有するばらばらの成形 (discrete, shaped) 顆粒固体を含有する粒状酵素含有洗剤組成物を開示している。この特許は、ここに開示のようなアルカリ性緩衝剤で被覆された酵素芯を開示していないことに留意す

べきである。[「ペルオキシ酸漂白剤粒状物」なる用語は、特にことわらない限り、酸性である。

発明の概要

本発明は、酵素物質の芯およびアルカリ性緩衝剤からなる保護被覆物からなる改良粒状酵素組成物に関する。別の点で、本発明は、酵素芯物質をアルカリ性緩衝剤溶液で被覆することからなる改良粒状酵素組成物の製法に関する。改良粒状酵素組成物は、ペルオキシ酸漂白剤粒状物と混合される時に安定である。

発明の目的

本発明の目的は、ペルオキシ酸漂白剤と混合でき、かつ酵素活性の迅速な消失なしに貯蔵できる改良粒状酵素組成物を提供することにある。別の目的は、この開示に照して明らかであろう。

発明の具体的な説明

本発明は、酵素、充填剤および/または結合剤を含有する酵素芯および前記芯を囲む実質上酵素を含まないアルカリ性緩衝剤保護被覆物からなる改良水溶性粒状酵素組成物に関する。アルカリ

性緩衝剤保護被覆物は、酵素芯の周りに実質上完全に適用される。アルカリ性緩衝剤保護被覆物は、好ましくは前記アルカリ性緩衝剤50～100%を含む。既知は、酸化防止剤、塩化カルシウム、および他の阻害性無機塩から選択される。アルカリ性緩衝剤保護被覆物は、D:H7～約1:1を有する。アルカリ性緩衝剤保護被覆物の実用量は、芯の約10～約100重量%であるが、10%未満または100%よりも大であることができる。従って、乾燥ペルオキシ酸漂白剤粒状物と混合された時に失活から酵素を保護するのに有効な量のアルカリ性緩衝剤で芯を実質上包むことである。全組成物に於ける時、10～100%はアルカリ性緩衝剤をそれ自体約5～50%となる。酵素芯対象被覆物、上塗りおよびカプセル化物質（以下に定義）の若干の実用比率水準は、10:1から0.5:1、好ましくは4:1から1:1、更に好ましくは約1:5:1である。

ここで使用される%は、特にことわらない限り、全組成物の重量%である。

Aは/0)の酵素粉末を包用して調製される。芯中の充填剤および結合剤は、比率10:1から1:1を有することができる。全組成物中のセルロース系充填剤の実用量は、約2%～約3%であることができる。Aは、アンソン(ANSON)単位に等しく、そして酵素活性を記載するのに商業上常用される用語である。

第1図に示されるように、本発明のアルカリ性緩衝剤保護被覆剤状酵素組成物の安定性は、保護被覆物への酸化防止剤の添加で更に改善される。酸化防止剤は、保護被覆物において好ましくは全組成物の1～40重量%、更に好ましくは2～30重量%の量で使用される。それは、好ましくはアルカリ性緩衝剤とともに適用されるが、別個に適用される。第1図に示されるように、本発明の粉状酵素組成物は、水溶性非イオンロウ状物質の保護膜を有するならば更に改善される。このような保護膜は、好ましくは全組成物の10%～30%、更に好ましくは15%～25%の量で使用される。

本発明の改良粒状酵素組成物は、ペルオキシ酸

改良粒状酵素組成物は、全組成物重量%基準で、好ましくは酵素粉末、およびセルロース系充填剤、結合剤および無機塩充填剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される材料を含む酵素芯33%～60%、更に好ましくは約50%～約60%；前記芯を包む保護被覆物中のアルカリ性緩衝剤5%～67%、更に好ましくは10%～45%（前記保護被覆物は前記芯を包む被覆物中に酸化防止剤0.5%～5.2%、更に好ましくは2%～3.0%を包含する）；水溶性非イオンロウ状と塗り5%～57%、更に好ましくは10%～30%；アルカリ性非可溶性アセテートフタレート樹脂キープ5%～57%、更に好ましくは10%～30%からなる。本発明の組成物においては、アルカリ性緩衝剤および酸化防止剤は、ロウおよび/または前記樹脂キープでの上塗り前に酵素芯上に液覆される。

改良粒状酵素組成物は、好ましくは全組成物の約1～約20重量%（0.5～10A.U./g）、更に好ましくは約1～約10重量%（0.5～5

漂白剤、薬剤、液剤などを包含する他の焼成反応性粉末と混合される。粉末状適用材料の例は、米国特許第4,404,128号明細書に開示されている。粉末状ペルオキシ酸漂白剤粒状物の例は、米国特許第4,473,507号明細書に開示されている。

好ましい混合物は、液剤酵素粒状物と漂白剤粒状物の重量比1:1から1:1500、好ましくは1:3から1:30を有する本発明のアルカリ性緩衝剤保護被覆剤状酵素粒状物およびペルオキシ酸漂白剤粒状物からなる酵素、ペルオキシ酸漂白剤粒状物混合物である。このような好ましい混合物の好適性は、以下に開示される。

アルカリ性緩衝剤

ここで使用する「アルカリ性緩衝剤」なる用語は、D:H7～1:1を有し、かつ緩衝物質の存在下にアルカリ性緩衝剤保持類似物に比較可能なpHを長時間与える態を意味する。このように、本発明で有用なアルカリ性緩衝剤は、D:H7～1:1を有する多数の好適な阻害性無機塩のいずれか1つ

であることができる。pH8～10が好ましい。塩のpHは、塩の10%水溶液として測定される。若干の好ましいアルカリ性緩衝塩は、磷酸酸カリウム、炭酸酸カリウム、ピロリン酸四カリウム、トリポリリン酸カリウム、炭酸酸ナトリウムおよび炭酸酸ナトリウムである。他の好適なアルカリ性緩衝塩が、使用される。

アルカリ性緩衝塩は、保護被覆物の100%を構成できる。しかしながら、他の相溶性物質、例えば塩の無機塩、有機塩、結合剤などが、包含される。保護被覆物成分の水溶液は、保護被覆物を酵素芯に適用するのに使用される。好ましくは、溶媒は、他の保護被覆成分に加えて塩化カルシウムとしてカルシウム170～300ppmを含むであろう。

酸化防止剤

ここで使用する「酸化防止剤」なる用語は、酸化に抵抗するか酸素または酸素化合物によって与えられる腐敗を抑制する物質を意味する。酸化防止剤は、アルカリ性緩衝塩被覆物用の安定性増進剤

に使用できる好ましい流動床装置を指示している。流動床は、実質上均一に酵素被覆された粒状物を与えるであろう。

芯のアルカリ性緩衝塩被覆法は、次のことからなる。

(1) 任意のロウ状被覆物の有無で粒径100～1500μm、好ましくは200～800μmを有する酵素芯粒状物を調製すること。或いは、酵素芯が提供される。

(2) 酵素芯を有効剤、好ましくは乾燥後被覆塩で芯の約10～約100重量%の量のアルカリ性緩衝塩被覆物が被覆すること。芯は、被覆物によって隠されるべきであり、そして被覆物は、有効剤のアルカリ性緩衝塩を含むべきである。

保護被覆物は、好ましくは、流動床において固形分15%～70%（好ましくは20%～50%）の水溶液として酵素芯に適用される。溶液の温度範囲は、約50～82℃（110～180°F）であることができ、好ましくは約65～77℃（150～170°F）である。流動床の空気温度

である。酸化防止剤は、アルカリ性緩衝塩と使用される時に酵素の安定性を増大する。

好ましい酵素粒状物保護被覆物は、酸化防止剤無機塩0.5%～6.2%、好ましくは1～4%、更に好ましくは2～3%を含むことができる。しかしながら、保護被覆物は、その中に存在するアルカリ性緩衝塩の有効量を有していなければならない。若干の好ましい酸化防止剤は、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウムおよびチオ硫酸ナトリウムである。他の好適な酸化防止剤も、使用できる。

芯のアルカリ性緩衝塩溶液

本発明で使用される酵素芯は、多数の取組の装置によって製造される。流動床中での製造が好ましい。好適な装置および方法の例は、米国特許第3,198,827号明細書、第3,253,944号明細書、および第3,117,027号明細書に開示されている。米国特許第3,117,027号明細書は、本発明で使用される小さい酵素芯粒子を製造するの

は、被覆/乾燥操作の組合には45～77℃である。被覆溶液の加熱速度および乾燥速度は、腐敗、腐敗、腐敗、腐敗、腐敗などに依存する。

被覆物に存在するカルシウム

本発明の粒状酵素組成物は、塩化カルシウムとして計量してカルシウム約40～300ppmを含むするならば、改善される。カルシウムは、保護被覆物溶液中の塩化カルシウムとして計量してカルシウム含量100～500ppm、好ましくは170～300ppmを含むする水を使用することによって粒状物に添加される。

表1に示される24日貯蔵試験結果は、10～18グラムの水を使用して調製された試験料が脱イオン水を使用して調製された試験料よりも安定であることを示す。試験料は、塩化塩化カルシウム約50ppm～約100ppmを含むする。



表 1
100°F(38°C)で24日乾燥

試料	成分	乾燥率 % (乾燥後)
試料A	100%水を用いて通 用された塩を有するKHCO ₃ / Na ₂ SO ₃ / TAE 22	67%
試料B	100%16グレン硬度の 「水素水」を用いて通 用されたKHCO ₃ / Na ₂ SO ₃ / TAE 22	85%

試料AおよびBは、表3の組成物1と同様であ
り、このように乾燥部被水以外は同一である。
TAE 22は、アルコールセル当たり22ミルの
エチレンオキシドと結合されたタローアルコール
である。

特 許 要 点

本発明で使用される酵素芯は、被覆されたもの
よりも小さい粒状物である。芯は、粒径100〜
1600μ、好ましくは約200〜約800μ、
更に好ましくは300〜400μを有する。市販
の酵素芯は、デンマークのバッグスバードのノボ

くとも実質的部分が造粒機に導入された後、少な
くとも大部分の造粒剤が導入される以外は、異な
る材料の導入順序は任意である。その場合必要
ならば、粒状物は、常法で好ましくは流動床中で
乾燥される。

このようにして調製される粒状物は、セルロ
ース繊維のない粒状物よりも高い物理的安定性
および高い耐湿性を有し、従って非常に少な
いダスト塵しを有していないと米国特許第
4,105,949号明細書に記載されている。
それらは、本発明用に最適な酵素芯粒状物である。

繊維形のセルロースは、ソーダストの純粋な硬
結核セルロース、紙、または他の形の純粋または
不純な繊維状セルロースであることができる。

繊維形の微ブランクのセルロース、例えばセロ
(CEL)およびアルボセル(ARBOSCEL)が、市販さ
れている。スベンスカ・トラマジョールファブリ
ケルナA社からの同列物「Celloセルロース粉末」
においては、Cello S/2日セルロースの場合には、
近似最小繊維径は500μ、近似平均繊維径は

・インダストリアル/Sから入手できる「ターグラ
ニエレート (Targrate)」である。

好ましい酵素芯粒状物およびその製法は、一般
に、米国特許第4,105,949号明細書に開
示されている。方法は、無機塩、および造粒結合
剤を含む酵素組成物を造粒剤、および全
組成物の乾燥重量に対して2〜40%w/wの量の
微粉砕セルロース繊維でドラム造粒することから
なる。

前記米国特許第4,105,949号明細書に
報告のように、更に詳細には、酵素芯粒状物の製
法は、繊維形のセルロース2〜40重量%、ここ
に定着のような結合剤0〜10重量%、最終粒
物中に所望酵素活性を発生する量の酵素および充
填剤、5〜70重量%の量のここに定着のような
口口状物質および(または)水からなる微細造粒
剤(口口状物質の最大量は40重量%であり、そ
して水の最大量は70重量%であり、すべての%
は乾燥物質の合計量について与えられる)をドラ
ム造粒機に導入することにより(乾燥物質の少な

150μ、近似最大繊維径は500μ、近似平均繊
維径は300μであると述べられている。また、
CEL S5/200セルロースは、近似最大繊維径
150μ、近似平均繊維径50μ、近似最大繊維
径45μおよび近似平均繊維径25μを有すると
述べられている。これらの寸法を有するセルロ
ース繊維は、本発明の目的に非常に良く適している。

前記方法で使用される結合剤は、高融点を有す
るか融点を全く有しておらず、かつ非口口状物
を有する造粒の分野で常用される結合剤、例えばポ
リビニルピロリドン、アクリロニリ、ポリビニ
ルアルコール、およびセルロース誘導体、例えばヒ
ドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース
またはCMCである。粒状物は、以下に定着のよ
うな造粒剤を使用せずにセルロース、酵素、充
填剤および結合剤に結びついては形成できない。

すべての酵素は、前記方法によって高粒化さ
れる。好ましくは、アミラーゼおよびαアミラーゼ
は、本発明に従って造粒される。特定例は、アル
カラーゼ (ALCALASE) (バチルス・リグニニウス

ス・プロテイナーゼ (Bacillus licheniformis proteinase) 、エスベラーゼ (ESPERASE) およびサビナーゼ (SAVINASE) (実開特許第 1, 243, 784 号明細書) に従って生成される微生物アルカリ (alkaline) プロテナーゼ) およびタームアミル (TERHAMYL) (パナルス・リケニホルミス・アミラーゼ) である。酵素は、造粒機に予乾乾燥粉末として、または溶液として、例えば製外油機、遠送機または発酵によって調製される発酵酵素溶液として導入される。

発酵液は、最終造粒機中で所望酵素活性に調整する目的のみ使用される。造粒機に導入される酵素は、発酵液とみなされる希釈剤不純物を既に含有しているので、追加の発酵液は、粒状物の酵素活性を標準化するのに必ずしも必要ではない。応用に対ましい発酵液は、ここに定義のようなアルカリ性緩衝液または緩化防止剤無機塩またはそれらの混合物であることができる。

造粒液は、水および(または)口ウ状物質である。造粒液は、常時、造粒プロセスにおいて液相

として使用される。その故、口ウ状物質は、揮発するならば、水に溶解または分散されるが溶解される。「口ウ状物質」とは、以下の特性のすべて、即ち(1)沸点が300〜1000℃、好ましくは400〜600℃であること、(2)物質が粘性で塊くれない特性を有すること、および(3)物質が窒素で実質的割合を有することを保つる物質であると理解される。

水および口ウ状物質の両方は、造粒機であり、庫にそれらは、両方とも粒状物の形成時に活用される。口ウ状物質は最終粒状物中に成分としてとどまり、一方大部分の水は乾燥時に除去される。このように、すべての糖を最終乾重粒状物について言及するために、すべての量は、全乾重に基いて計量される。このことは、水、即ち造粒液の1%が水の量を計算する時には無成分に加えられる、一方口ウ状物質、即ち他方の乾重割合が口ウ状物質の量を計算する時には他の乾重成分に加えられなければならないことを意味する。口ウ状物質の例は、ポリグリコール、脂肪アルコール、

エトキシ化脂肪アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸モノ、ジ、およびトリグリセロールエステル、例えばグリセロールモノステアレート、アルキルアルコールエトキシレート、およびココサツモノエタノールアミドである。

酵素粉状物を調整するのに使用される方法の例示の概要は、次の通りである。

1. 乾重酵素粉末、発酵液、結合剤などを準備する。
2. 上記成分の乾燥粉末を混合する。
3. 粉末混合物を造粒機、例えば水または口ウ状液体物で潤滑化する。
4. 工程3の造粒粉末混合物を造粒装置(例えば、回転ナイフ)で加工して、所望の粒径分布を有する粒状物を形成する。

円筒状ロジャック (Logg) 型ミキサード型1300112 (米国特許第3, 927, 192号明細書) が、この工程用のプロセスで使用される。ミキサーは、水平方向(水平方向)回転軸上に配置されたすきねミキサー、および前記水平方向

回転軸に垂直の方向(即ち、シリンダーの径方向)に内筒状壁を備えてミキサーに導入される軸上に装着された1以上のクロスナイフからなる造粒装置の両方を含んでいる。

5. 酵素安定性の条件および自由流動性および機械的強度の要件の両方を満たす乾燥度まで、工程4の造粒粒状物を流動床中で乾燥する。通常、このことは、水分10%未満、好ましくは3%未満、更に好ましくは完全乾燥に対応するであろう。造粒液が接性的にまたは主として口ウ状物質である場合には、冷却のみで済むことがある。

6. 任意の第6工程においては、工程5の粒状物は、口ウ状物質または若干の他の相容性物質で被覆される。

次いで、芯は、アルカリ性緩衝液で潤滑される。若干の好ましい酵素芯粒状物相混合物のよい成分範囲は、表2に示される。

表 2

酵素系粉状物組成

成 分	質量%	容 積
タンパク分解酵素	4	0.5
アミラーゼ酵素	1	0
硫酸カルシウム、 CaCl_2 硫酸ナトリウム、 NaCl	45	3.0
セルロース発酵粉および結合剤	25	2.0
口伏保護剤 (PEG1500)	25	0

このような酵素系は、本発明の好ましくかつ実用的被覆組成物の33～90重量%を構成する。

口伏の口伏被覆物組成

非イオン口伏物質は、芯上またはアルカリ性緩衝液被覆酵素系粉状物上に適用され得る。口伏「保護膜」の実用層は、組成物の57重量%まで、好ましくは5～30重量%、更に好ましくは15～25重量%である。ここで使用する「保護膜 (overcoat)」なる用語は、アルカリ性緩衝液被覆物上にアルカリ性緩衝液と酸化防止剤との混合物を包含することを意味する。このような口

伏上塗りの例は、ポリエチレングリコール、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、高級脂肪酸、脂肪酸のモノ、ジ、およびトリグリセロールエステル、例えばグリセロールモノステアレート、アルキルアリールエトキシレートおよびココナツツモノエタノールアミドである。好ましい非イオン口伏物質は、TAE22（アルコールモル当たり22モルのエチレンオキシドと結合されたタロールアルコール）、PEG1500～8000（分子量1500～8000のポリエチレングリコール）およびバルミジン酸である。融点少なくとも38℃、好ましくは少なくとも50℃を有する他の口伏被覆物も、使用できる。例えば、この口伏被覆物は、溶融され（50～70℃）、そして冷気（15～30℃）が適用される流動床中で粉状物上に噴霧されて口伏被覆物を固化する。

例

第1図および第2図は、以下の他の粉状酵素組成物以上の本発明のアルカリ性緩衝液被覆粉状物

系組成物の改善安定性の効力のあるグラフ図を示す。表3の酵素系粉状物組成物1～5は、第1図および第2図中の曲線1～5に対応する。成分量は、全乾粉系組成物の%として表3に報告される。組成物1～3および5を調製するのに使用される被覆法は、例1に示される。

表 3

酵素系粉状物組成物

組成物	1	2	3	4	5
成分	%	wt%	wt%	wt%	wt%
(T・グラニコレート)	61.5	61.5	80	100	80
硫酸カルシウム	15.4	16.5	20	—	—
硫酸硫酸ナトリウム	3.1	—	—	—	—
TAE22	20.0	20.0	—	—	20

表3の各組成物（1～5）4gを例1のペルオキシ緩衝液被覆組成物20gと混合した。第1図については、安定性試験を約100°F（38℃）、湿度60%で行なった。第2図については、安定性試験を約70°F（27℃）、相対湿度15%で行なった。両試験において、酵素安定性（ES）曲線

1は最善である。このように、表3の組成物1は、例1に示されるようにペルオキシ緩衝液被覆の下にTAE22の保護膜を有するアルカリ性緩衝液/酸化防止剤被覆粉状酵素組成物からなる効力のある被覆を表わす。第1図および第2図に示される酵素安定性（ES）曲線2は、次善である。表3の組成物2は、酸化防止剤がない以外は組成物1と同一であることに留意。ES曲線3は、保護膜、TAE22を有していない（2）と同一である。

ES曲線4は、従来の被覆の保護膜下・グラニコレートであり、そしてES曲線5は、通常のTAE22上塗りをする従来の技術のT・グラニコレートである。

第2図に示すように、同等の効力のある安定性結果を低湿（27℃）、相対湿度15%で得た。

例 1

以下の成分を使用し前記方法を使用して好ましい酵素系を製造できる。

部 分	Wt. %
タンパク分解酵素	4
アミラーゼ酵素	1
炭酸カルシウム、 CaCO_3 炭酸ナトリウム、 Na_2CO_3	4.5
セルロース炭酸塩 ¹⁾	2.0
結合剤 ²⁾ (ポリビニルピロリドン)	5
ロウ状保護膜(P.E.G.1500)	2.5
1) セルロース粉末-CEP 520	
2) ポリビニルピロリドン、デキストリン、ポリ ビニルアルコールおよびセルロース誘導体から選 択	

例 III

官能基含有率6インチ(約15、2%)のウルクスター(Merster)炭酸床乾燥装置を使用した。炭酸床の製法は、次の通りである。酵素T-グラニュレート800gを炭酸床乾燥機に添加する。これに、重炭酸カリウム200gおよび重炭酸ナトリウム40gを含む70℃の水溶液1、000gを噴霧する。次いで、被覆粉状酵素

組成物を70℃の炭酸床乾燥機で乾燥して水0、5%未満を含有するようにする。次いで、被覆粉状酵素を炭酸床乾燥機から取り出し、待置して被覆膜を確認する。

次いで、アルカリ性緩衝液/酸化防止剤炭酸水粉状酵素800gを炭酸床乾燥機に投入した。これに、TAE 22200gを55℃で噴霧し、空温温度20℃を有する乾燥機中で冷却させた。

乾燥組成比：

酵素T-グラニュレート 61、54%

被覆物：

重炭酸カリウム 15.38% 18、46

重炭酸ナトリウム 3.66%

TAE 22 200g 20、00

計 100、00%

酵素対被覆物の比率は、約3、3対1である。被覆物のpHは5、5である。

例IIの被覆酵素を例IIIに後述のような乾燥バルオキシ炭酸白陶組成物と混合する。その安定性を

未被覆T-グラニュレート、TAE 22被覆T-グラニュレート、重炭酸カリウム被覆T-グラニュレート、および重炭酸カリウム+TAE 22被覆T-グラニュレートの安定性に対して試験した。これらの組成物は表3に示され、そして安定性結果を第1図および第2図に示す。

例 III

例IIに記載のものと同様の被覆酵素粒状物をバルオキシ炭酸白陶組成物と以下の割合で乾式混合する。

	重量%	g
バルオキシ炭酸白陶粒状物		
ジバルオキシドデカンジオン酸	20.75	
ドデカンジオン酸	1.85	
ホウ酸	22.75	
Na_2SO_4	28.68	
酸性ピロリン酸ナトリウム	5.60	
C13LAS	4.50	

83 20

例IIの被覆酵素粒状物

酵素 10.5

KHCO_3 2.6

Na_2SO_3 0.5

TAE 22 3.4

17 4

150 24

* 酵素は、アロチア-ゼ活性2、0A0/0を有するノボ-T-グラニュレート(Novo T-Granulate)である。その組成の組成を例Iに示す。

例でペルオキシ酸漂白剤粒状物を調製するのに使用された方法は、米国特許

第4,497,757号明細書に開示されている。

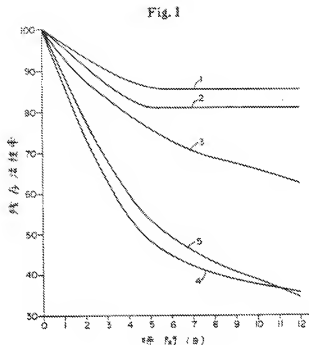
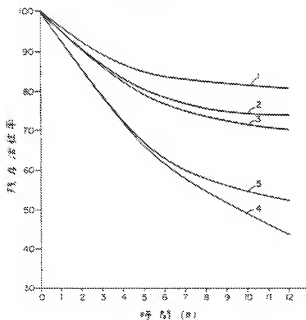
比率1:5を有するアルカリ性緩衝塩酸被覆酵素粒状物およびペルオキシ酸漂白剤粒状物からなる同量のペルオキシ酸漂白剤/酵素粒状物混合物組成物は、38℃で10日間より低い貯蔵安定であった。このように、本発明は、ペルオキシ酸漂白剤粒状物とともに貯蔵安定である改良酵素粒状物を提供し、それらを組み合わせた漂白/しみ除去性薬用の洗剤または洗濯補助剤製品中で一緒に使用させることを可能にする。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は乾燥ペルオキシ酸漂白剤粒状物組成物の存在における本発明の組成物V3各種の被覆および未被覆酵素粒状物質の安定性を示すグラフである。

出願人代理人 佐藤 一 郎

Fig.2



特 許 出 願 書 第 151356 号

昭和61年10月27日

特許庁長官 出 田 明 雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年 特 許 願 第 151356 号

2. 発明の名称

乾燥漂白剤安定剤組成物

3. 修正をする者

事件との関係

特許出願人

ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニー

4. 代 理 人 (郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
電話東京(41)7231 大代表

6428 弁 理 士

佐 藤 一

5. 補正命令の目的

昭和 61 年 9 月 3 日

(発出日 昭和61年 9 月30日)

6. 補正の対象

願書の特許出願人の欄、発明の欄、明細書、図面。

7. 補正の内容

(1) 別紙の通り

(2) 明細書および図面の修正(内容に変更なし)

61.10.23